

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-195550

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 10-372464

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.12.1998

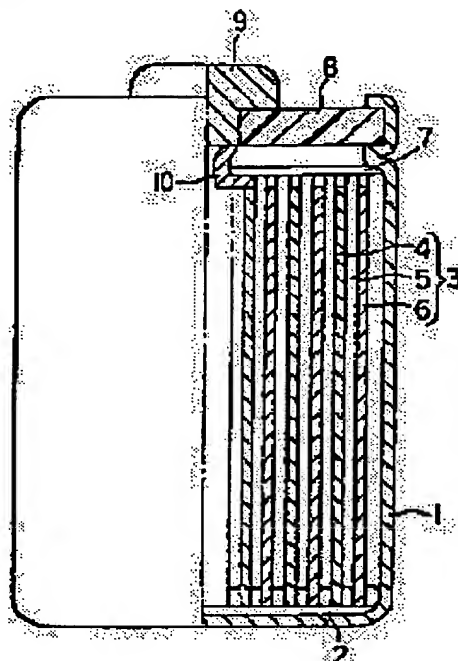
(72)Inventor : KISHI TAKASHI
HASEBE HIROYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery that has high capacity and can achieve a high cycle characteristic and a high discharging rate characteristic at the same time.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with: a positive electrode 4 that uses, as a positive electrode active material, power that is a lithium composite metal oxide expressed by a formula $\text{LiM}(1-x)\text{X}_x\text{O}_2-y\text{Y}_y$ (M and X each represent any one of Co, Ni and Mn, Y represents either F or N, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$) and has an average particle diameter of 1-50 μm , and comprises a high density positive electrode sheet that is molded into a sheet-like form after adding a conductive agent and the like and has a void ratio of 22% or less, and a collector; a negative electrode 6 that uses, as a negative electrode active material, a carbonaceous substance capable of storing and releasing lithium and comprises a high-density negative electrode sheet that is molded into a sheet-like form and has a void ratio of 31% or less, and a collector; an electrode group composed by interposing a porous separator 5 between the positive electrode 4 and the negative electrode 6; and a nonaqueous electrolyte containing an organic solvent and an electrolyte. The feature of the nonaqueous electrolyte secondary battery is that the ratio η/x of the viscosity η (mPa.s) of the nonaqueous electrolyte at 20° C to the electrolyte density x(mol/L) is 2 to 4.5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-195550

(P2000-195550A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|------------------------------|------|---------------|-------------------------|
| H 0 1 M 10/40 | | H 0 1 M 10/40 | A 5 H 0 0 3 |
| 4/02 | | 4/02 | Z 5 H 0 1 4 |
| 4/58 | | 4/58 | C 5 H 0 2 9 |
| | | | D |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願平10-372464

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 岸 敬

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 長谷部 裕之

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外1名)

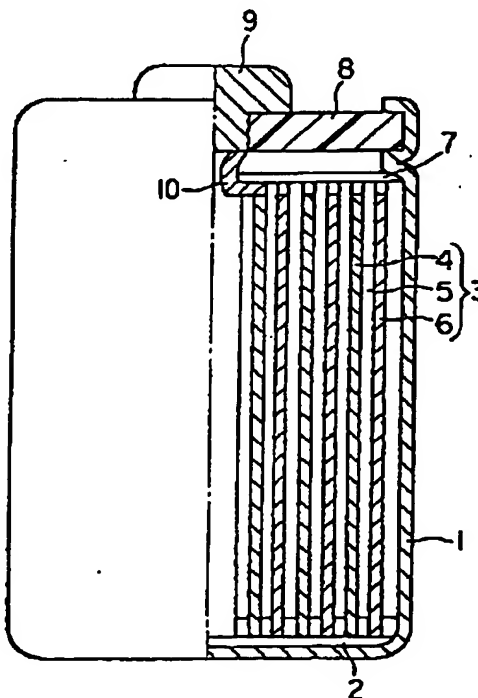
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 大容量であり、高いサイクル特性と高い放電レート特性を同時に達成することが可能な非水電解液二次電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 成式 $L i M (1-x) X_x O_2-y Y_y$ (M, X は $C o, N i, M n$ のうちいずれかを表わす、 Y は F, N のうちいずれかを表わす、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$) で表わされるリチウム複合金属酸化物であり、平均粒径が $1 \mu m$ から $50 \mu m$ の粉体を正極活物質とし、導電剤等をあわせてシート状に成形した空隙率22%以下の高密度正極シートおよび集電体からなる正極と、リチウムを吸蔵放出することのできる炭素質物を負極活物質としてシート状に成形した空隙率31%以下の高密度負極シートおよび集電体からなる負極と、前記正極と前記負極の間に多孔性のセパレータを介在させて構成した電極群と、有機溶媒と電解質を含有する非水電解液を具備してなる非水電解液二次電池であって、前記非水電解液の $20^{\circ}C$ における粘度 η (mPa·s) と電解質濃度 x (モル/L) の比 η/x が2以上4.5以下であることを特長とする非水電解液二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 成式 $LiM(1-x)X_xO_{2-y}Y$ (M 、 X は Co 、 Ni 、 Mn のうちいずれかを表わす、 Y は F 、 N のうちいずれかを表わす、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$) で表わされるリチウム複合金属酸化物であり、平均粒径が $1\mu m$ から $50\mu m$ の粉体を正極活物質とし、導電剤等をあわせてシート状に成形した空隙率22%以下の高密度正極シートおよび集電体からなる正極と、リチウムを吸蔵放出することのできる炭素質物を負極活物質としてシート状に成形した空隙率31%以下の高密度負極シートおよび集電体からなる負極と、前記正極と前記負極の間に多孔性のセパレータを介在させて構成した電極群と、有機溶媒と電解質を含有する非水電解液を具備してなる非水電解液二次電池であって、前記非水電解液の $20^\circ C$ における粘度 η (mPa·s) と電解質濃度 x (モル/L) の比 η/x が2以上4.5以下であることを特長とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ノートパソコン、携帯電話等の小型電子機器が急速に普及し、モバイルコンピューティング化が進行しつつある。それに伴い、多機能化するこれら電子機器の長時間駆動を可能にするために、電源である二次電池に対する高容量化がますます強く要求されている。かかる二次電池としては、リチウム複合金属酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を負極とする非水電解液二次電池が開発され、多く使用されている。

【0003】 前記非水電解液二次電池では、正負極共に活物質として粉体状のものをを用い、それと導電剤等を混合し、結着剤を用いて集電体上にシート状に成形して電極としている。前記電極をセパレータを介在させて積層することで電極群を構成し容器に収め、非水溶媒にリチウム塩を電解質として溶解させた非水電解液を加えて構成されている。

【0004】 現在、電池容量の増大は強い要請であり、そのためには活物質のリチウムイオン吸蔵放出量の増加やセパレータの膜厚を薄くすることなどが試みられている。そうした電池容量増加の方法のひとつとして、正負電極シートの高密度化も重要となりつつある。前記電極は多孔質であり、その空隙に非水電解液が含浸する事で大きな反応表面積が得られ、結果として活物質が有効利用されている。しかし、電極シートの空隙率の低下は、非水電解液の保液量の低下だけでなく、非水電解液の含浸性の低下も伴う。これにより、活物質が有効利用されずに容量低下やレート特性の低下が起こる。また、リチウム電池の正負電極は充放電に伴って活物質が膨張収縮

するために、電極内から非水電解液が押し出され易く非水電解液の枯渇を招きサイクル特性低下につながる。空隙率の低下による悪影響は正負両極で生じるが、これまで正極では空隙率25~30%程度以上を、負極では33%以上を確保する必要がある、電池高容量化のための壁となっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、リチウム複合金属酸化物の粉体をシート状に成形した正極シートの空隙率が22%以下であり、かつリチウムを吸蔵放出することのできる炭素質物をシート状に成形した負極シートの空隙率が31%以下である高密度電極を有する非水電解液二次電池において使用可能な非水電解液を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明に係わる非水電解液二次電池は、成式 $LiM(1-x)X_xO_{2-y}Y$ (M 、 X は Co 、 Ni 、 Mn のうちいずれかを表わす、 Y は F 、 N のうちいずれかを表わす、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$) で表わされるリチウム複合金属酸化物であり、平均粒径が $1\mu m$ から $50\mu m$ の粉体を正極活物質とし、導電剤等をあわせてシート状に成形した空隙率22%以下の高密度正極シートおよび集電体からなる正極と、リチウムを吸蔵放出することのできる炭素質物を負極活物質としてシート状に成形した空隙率31%以下の高密度負極シートおよび集電体からなる負極と、前記正極と前記負極の間に多孔性のセパレータを介在させて構成した電極群と、非水溶媒と電解質を含有する非水電解液を具備してなる非水電解液二次電池であって、前記非水電解液の $20^\circ C$ における粘度 η (mPa·s) と電解質濃度 x (モル/L) の比 η/x が2以上4.5以下であることを特長とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下に本発明に係わる非水電解液二次電池（例えば円筒形非水電解液二次電池）を図1を参照して詳細に説明する。

【0008】 例えばステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極シートを集電体上に備えた正極4、セパレータ5及び負極シートを集電体上に備えた負極6をこの順序で積層した帯状物を前記負極6が外側に位置するように渦巻状に捲回した構造になっている。前記セパレータ5は、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムから形成されている。

【0009】 前記容器1内には、非水電解液が収納されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に載置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口

板8は前記容器1に液密に固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央にはめ込まれている。正極リード10の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0010】次に、前記正極4、前記負極6および前記非水電解液の構成について具体的に説明する。

1) 正極の構成

前記正極4は、活物質、導電材および結着剤等をあわせてシート状に成形した空隙率22%以下の高密度正極シートを集電体の片面もしくは両面に備えた電極である。

【0011】前記活物質は成式 $LiM(1-x)X_xO_{2-y}Y_y$ (M, X は Co, Ni, Mn のうちいずれかを表わす、 Y は F, N のうちいずれかを表わす、 $0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1$) で表わされるリチウム複合金属酸化物であり、平均粒径が $1\mu m$ から $50\mu m$ の粉体である。前記正極活物質を一種、あるいは複数種類混合して用いることができる。

【0012】前記導電剤は、特に限定されるものではないが、アセチレンブラック、各種形状の天然および人工黒鉛、コークス等を用いる事ができる。

【0013】前記結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム等を用いることができる。

【0014】前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることができる。

【0015】前記正極活物質と前記導電剤は、前記結着剤を加えて混練によりシート化することができる。あるいは、トルエン、N-メチルピロリドン(NMP)等の溶媒に溶解、懸濁してスラリー化した後、前記集電体上に塗布、乾燥してシート化することも可能である。その後、必要に応じてロールプレス等を用いた圧延を行うことによって正極シートの空隙率を制御することができる。前記空隙率は、前記正極の内で前記集電体を除いた部分である正極シートについて定義される。前記空隙率は前記正極シートに含まれるすべての成分の重量構成比および比重から計算によって求めることができる。

2) 負極の構成

前記負極6は、負極活物質および結着剤等をあわせてシート状に成形した空隙率31%以下の高密度負極シートを集電体の片面もしくは両面に備えた電極である。

【0016】前記負極活物質はリチウムを吸蔵放出することのできる炭素質材料である。前記炭素質材料は特に限定されるものではないが、原料として、石油や石炭などのコークスやピッチ、天然ガスや低級炭化水素などの低分子量有機化合物、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂等の合成高分子などが上げられ、これらを700

℃から3000℃で焼成して炭化あるいは黒鉛化して炭素質材料としたものを用いることができる。形状としてはりん片状、繊維状、球状など各種形状のものが可能である。

【0017】前記結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を用いることができる。

【0018】前記集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることができる。

【0019】前記負極活物質と前記結着剤は、水、N-メチルピロリドン(NMP)等の溶媒に溶解、懸濁してスラリー化した後、前記集電体上に塗布、乾燥してシート化することができる。その後、必要に応じてロールプレス等を用いた圧延を行うことによって負極シートの空隙率を制御することができる。前記空隙率は、前記負極の内で前記集電体を除いた部分である負極シートについて定義される。前記空隙率は前記負極シートに含まれるすべての成分の重量構成比および比重から計算によって求めることができる。

3) 非水電解液の構成

前記容器1内に収容される前記非水電解液としては、20℃における粘度 η (mPa·s)と電解質濃度 x (モル/L)の比 η/x が2以上4.5以下であるものが使用される。

【0020】前記非水電解液は、少なくとも一種類以上の非水溶媒と、リチウムを含む少なくとも一種類以上の電解質から構成される。

【0021】前記非水溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、テトラメチルスルフォラン、N-メチルピロリドンなどを単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【0022】前記電解質として、例えば、過塩素酸リチウム($LiClO_4$)、六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)、ホウフッ化リチウム($LiBF_4$)、ピストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム($LiN(CF_3SO_2)_2$)などのリチウム塩が挙げられる。

【0023】前記粘度 η (mPa·s)は市販の回転粘度計を用いて測定した値でよい。測定は20℃で行う。

【0024】以上説明した本発明に係わる非水電解液二次電池は、成式 $LiM(1-x)X_xO_{2-y}Y_y$ (M, X は Co, Ni, Mn のうちいずれかを表わす、 Y は F, N のうちいずれかを表わす、 $0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1$) で表わされるリチウム複合金属酸化物であり、平均粒径が $1\mu m$ から $50\mu m$ の粉体を正極活物質とし、導電剤等をあわせてシート状に成形した空隙率22%以下の高密度正極シートおよび集電体からなる正極と、リチウム

を吸蔵放出することのできる炭素質物を負極活物質としてシート状に成形した空隙率31%以下の高密度負極シートおよび集電体からなる負極と、前記正極と前記負極の間に多孔性のセパレータを介在させて構成した電極群と、非水溶媒と電解質を含有する非水電解液を具備してなる非水電解液二次電池であって、前記非水電解液の20℃における粘度 η (mPa・s) と電解質濃度 x (モル/L) の比 η/x が2以上4.5以下である。このような非水電解液二次電池は、従来において実用化されてきたものに比べて、大きな容量および放電レート特性、サイクル特性を実現できる。

【0025】これまで、非水電解液の研究は主にイオン導伝率の高いものを得ることを目的として行われてきた。しかし、実際の電池において非水電解液を使用した場合は必ずしも、得られる電池特性とイオン導伝率は相関していなかった。本研究では、イオン導伝率以上に粘度と電解質濃度に着目して鋭意研究を行う事で、従来において実用化されてきた電極よりも高い充填密度をもつ正負電極シートの使用を可能してより大きな電池容量を実現したばかりでなく、前記空隙率以下の高密度電極で放電レート特性の向上をも実現した。ここで、正負電極シートの空隙率は極めて重要である。つまり、空隙率を小さくすれば単位体積当たりにより多くを充填することができるため、計算上は電池の容量を向上させることができるが、これまで実用化されていない。しかし、前記粘度 η (mPa・s) と前記電解質濃度 x (モル/L) の比 η/x が2以上4.5以下である非水電解液を前記高密度電極シートに適用することで、高容量電池を可能にした。これは以下のような理由によるものである。前記高密度電極シートを使用した場合は、電池製造プロセスでの非水電解液注入時における非水電解液の正負電極シートへの含浸や、充放電中の活物質の体積膨張収縮に伴う電極群からの非水電解液の出入りに追従できることが重要であり、これは非水電解液の粘度によって決まる。加えて、前記高密度電極シートでは、電極シート中に保持しうる非水電解液の絶対量が少なく電池反応に必要なリチウムイオンの量が不足するために、非水電解液中の電解質濃度が重要になる。これら非水電解液の粘度と電解質濃度はそれぞれ単独では十分な効果がなく、ある一定のバランスを保つときに大きな効果を表すことが見出された。それがすなわち前記粘度 η (mPa・s) と前記電解質濃度 x (モル/L) の比 η/x が2以上4.5以下である。前記比 η/x が2を下回ると、活物質表面での非水電解液の分解が顕著になる。これは、低粘度の溶媒を用いるため溶媒による電解質の溶媒和が十分でないためと考えられる。加えて粘度が低いために電極シートへの含浸は容易であるが逆に電極シートからの沁みだしも容易になり電池のサイクル中に電極群中の非水電解液が枯渇する。以上の結果としてサイクル特性が低い。逆に、前記比 η/x が4.5を超えると、非水電解液による十

分なりチウムイオンの活物質への供給が行われなくなり容量が低下する。前記粘度が3~6.5mPa・sかつ前記電解質濃度が1.2~1.6モル/Lのときにより効果大きい。これは、前記電解質濃度が1.2モル/Lより低いとサイクル中での電解質の少量の分解であつても、サイクル特性に影響を与えてしまい、サイクル特性の劣化が見られるためである。一方、1.6モル/Lを超えると、溶媒による電解質の溶媒和が弱まり、電解質の分解が大きくなるためである。また、より好ましくは η/x が3.5~4.2である。

【0026】前記粘度と前記電解質濃度の条件を満たすときに、従来よりも高密度な電極シートが使用可能になり電池の高容量化を図ることができるが、前記非水電解液を用いるときに正極シートにおいては空隙率22%以下、負極シートにおいては空隙率31%以下とすることで、前記正負電極シートを構成する活物質や導電剤が近接して放電レート特性が向上することが見出された。より好ましい範囲は正極シートで18~20%、負極シートで28~30.5%の範囲であり、前記範囲の電極シートであると電池製造時の非水電解液含浸が容易であり短時間での非水電解液注入が可能となる。また、正極活物質の平均粒径は、3~12 μ mのときに、過大な圧延を行うことなく前記の空隙率を満たし易いため活物質の圧延時の損壊がなく、特に良好な特性が得られる。前記のより好ましい比 η/x である3.5~4.2の非水電解液は、前記のより好ましい正極シート空隙率18~20%および負極シート空隙率28~30.5%のものと組み合わせるとき最も良好な放電レート特性および高容量が得られる。

【0027】以上の本発明とその効果を図2を用いて詳細に説明する。

【0028】図2中で領域Aは本発明を表し、正負電極シート共に、前記空隙率以下かつ非水電解液が $2 < \eta/x < 4.5$ を満たす範囲である。これら条件を満たすために、電極が高密度であるため高容量が得られ、活物質が近接するために放電レート特性が高く、電解液の含浸・保持が十分に行われるため良好なサイクル特性が得られる。領域Bは少なくとも正極シートか負極シートのいずれかの空隙率が高い範囲であり、非水電解液の含浸は十分であるが、電極密度が低い放電レート特性が低く、電池容量も小さい。領域Cは比 η/x が2を下回る領域であり、活物質表面での非水電解液の分解が顕著になるためにサイクル特性が低い。領域Dは比 η/x が4.5を超える範囲であり、粘度と電解質濃度のバランスが十分でなく、粘度に対して電解質濃度が低いために活物質へのリチウムイオン供給が十分に行われず、電極シート中の活物質が有効利用されないために容量が小さく、放電レート特性も低い。領域Eは比 η/x が4.5を超え、電極シートの空隙率も高いために領域BとDの欠点を合わせ持ち、電池容量が小さく、放電レート特性

が低い。領域Fは比 η/α が2を下回り、電極シートの空隙率も高いために領域BとCの欠点を合わせ持ち、電池容量が小さく、放電レート特性とサイクル特性が低い。

(実施例) 以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

(実施例1) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ のリチウムコバルト酸化物(Li_xCoO_2 ($0.8 \leq x \leq 1$)) 粉末91重量%、アセチレンブラック3重量%、グラファイト3重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%をN-メチルピロリドンに加えて混合してスラリーとし、このスラリーを 25μ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布後、熱風乾燥してN-メチルピロリドンを除去し、プレスすることにより空隙率19%の正極シートを備えた正極を作成した。塗布量は片面当たり $200\text{g}/\text{m}^2$ で、プレス後の前記電極の厚さは $142\mu\text{m}$ であった。

【0029】また、メソフェーズピッチを原料としたメソフェーズ炭素繊維をアルゴン雰囲気下で 600°C にて熱処理後、平均粒径 20μ に粉碎し、不活性雰囲気下で 3000°C にて黒鉛化することにより炭素質物を製造した。

【0030】前記炭素質物96.7重量%をスチレンブタジエンゴム2.2重量%およびカルボキシメチルセルロース1.1重量%と共に混合し、水を溶媒として使用してスラリーとし、これを銅箔からなる集電体の両面に塗布後、乾燥した。これをプレスすることにより空隙率30%の負極シートを備えた負極を作成した。塗布量は片面当たり $80\text{g}/\text{m}^2$ で、プレス後の前記電極の厚さは $123\mu\text{m}$ であった。

【0031】前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極シートをそれぞれこの順序で積層した後、渦巻き状に捲回して円筒形状の電極群を作成した。

【0032】さらに、電解質としての六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(MEC)の混合溶媒(体積比率34:66)に1.5モル/L溶解して非水電解液を調製した。前記組成の非水電解液の粘度は、回転式粘度計(東機産業製、R型粘度計)で 20°C にて測定したところ、 $6.1\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。 η/α は4.07である。

【0033】前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図1に示す構造を有する円筒形非水電解液二次電池を組み立てた。

(実施例2) 正極の厚みを 147μ にして、正極シートの空隙率を22%にした以外は実施例1と同様な構成で前述した円筒形非水電解液二次電池を組み立てた。

(実施例3) 負極の厚みを 125μ にして、負極シートの空隙率を31%にした以外は実施例1と同様な構成で前述した円筒形非水電解液二次電池を組み立てた。

(実施例4) 電解質としての六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(MEC)の混合溶媒(体積比率34:66)に1.25モル/L溶解して非水電解液を調製した。前記組成の非水電解液の粘度は、回転式粘度計(東機産業製、R型粘度計)で 20°C にて測定したところ、 $4.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。 η/α は3.52であった。前記非水電解液以外は実施例1と同様な構成で前述した円筒形非水電解液二次電池を組み立てた。

(実施例5) 電解質としての六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を、エチレンカーボネート(EC)、 γ -ブチロラクトン(BL)の混合溶媒(体積比率25:75)に1モル/L溶解して非水電解液を調製した。前記組成の非水電解液の粘度は、回転式粘度計(東機産業製、R型粘度計)で 20°C にて測定したところ、 $4.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。 η/α は4.00であった。前記非水電解液以外は実施例1と同様な構成で前述した円筒形非水電解液二次電池を組み立てた。

(比較例1) 正極の厚みを 153μ にして、正極シートの空隙率を26%にした以外は実施例1と同様な構成で前述した円筒形非水電解液二次電池を組み立てた。図2では範囲Bにあたる比較例である。

(比較例2) 負極の厚みを 130μ にして、負極シートの空隙率を34%にした以外は実施例1と同様な構成で前述した円筒形非水電解液二次電池を組み立てた。図2では範囲Bにあたる比較例である。

(比較例3) 電解質としての六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を、エチルメチルカーボネート(MEC)に1モル/L溶解して非水電解液を調製した。前記組成の非水電解液の粘度は、回転式粘度計(東機産業製、R型粘度計)で 20°C にて測定したところ、 $1.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。 η/α は1.8であった。前記非水電解液以外は実施例1と同様な構成で前述した円筒形非水電解液二次電池を組み立てた。図2では範囲Cにあたる比較例である。

(比較例4) 電解質としての六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(MEC)の混合溶媒(体積比率34:66)に2モル/L溶解して非水電解液を調製した。前記組成の非水電解液の粘度は、回転式粘度計(東機産業製、R型粘度計)で 20°C にて測定したところ、 $9.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。 η/α は4.9であった。前記非水電解液以外は実施例1と同様な構成で前述した円筒形非水電解液二次電池を組み立てた。図2では範囲Dにあたる比較例である。

(比較例5) 正極の厚みを 153μ にして、正極シートの空隙率を26%にした以外は実施例1と同様な正極を作成した。

【0034】負極の厚みを 130μ にして、負極シートの空隙率を34%にした以外は実施例1と同様な負極を

作成した。

【0035】次に、電解質としての六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（MEC）の混合溶媒（体積比率34：66）に2モル/L溶解して非水電解液を調製した。前記組成の非水電解液の粘度は、回転式粘度計（東機産業製、R型粘度計）で20℃にて測定したところ、9.8mPa・sであった。 η/ρ は4.9であった。前記正極と前記非水電解液以外は実施例1と同様な構成で前述した円筒形非水電解液二次電池を組み立てた。図2では範囲Eにあたる比較例である。

（比較例6）電解質としての六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を、エチルメチルカーボネート（MEC）に1モル/L溶解して非水電解液を調製した。前記組成の非水電解液の粘度は、回転式粘度計（東機産業製、R型粘度計）で20℃にて測定したところ、1.8mPa・sであった。 η/ρ は1.8であった。前記非水電解液以外は比較例5と同様な構成で前述した円筒形非水

電解液二次電池を組み立てた。図2では範囲Fにあたる比較例である。

【0036】得られた実施例1～5および比較例1～6の円筒形非水電解液二次電池について、電池容量試験とサイクル特性試験を実施した。充電は800mAの定電流で4.2Vまで行った後、定電圧で合計充電時間が5時間になるように行った。充電、放電間の休止時間は10分とした。このような充放電を繰り返し行い、2サイクル目の放電容量を各電池の電池容量とし、この容量の70%に到達したサイクル数をサイクル特性を表すサイクル寿命とした。結果を表1に示す。

【0037】また、実施例1～5および比較例1～6の円筒形非水電解液二次電池について、320mAの電流で放電した際の放電容量（ C_1 ）と、3200mAの電流で放電した際の放電容量（ C_2 ）を測定し、それらの比 C_2/C_1 の値を放電レート特性とし、表1に併記する。

【表1】

| | 図2での 該当範囲 | 電池容量 (mAh) | サイクル寿命 | 放電レート特性 (%) |
|------|--------------|---------------|--------|----------------|
| 実施例1 | A | 1610 | 540 | 94 |
| 実施例2 | A | 1560 | 528 | 92 |
| 実施例3 | A | 1580 | 526 | 91 |
| 実施例4 | A | 1605 | 520 | 94 |
| 実施例5 | A | 1560 | 500 | 90 |
| 比較例1 | B | 1490 | 501 | 82 |
| 比較例2 | B | 1500 | 495 | 85 |
| 比較例3 | C | 1570 | 372 | 92 |
| 比較例4 | D | 1505 | 505 | 81 |
| 比較例5 | E | 1420 | 511 | 75 |
| 比較例6 | F | 1425 | 334 | 78 |

表1から明らかなように、実施例1～5の非水電解液二次電池は、図2での範囲Bおよび範囲D～Fに該当する比較例1、2、4～6と比べて電池容量が大きく、放電レート特性に優れていることがわかる。また、実施例1～5の非水電解液二次電池は、図2での範囲C、Fに該当する比較例3、6に比べてサイクル寿命が長いことがわかる。

【0038】従って、空隙率22%以下の高密度正極シートおよび集電体からなる正極と、空隙率31%以下の高密度負極シートおよび集電体からなる負極と、粘度と電解質濃度の比である η/ρ が2以上4.5以下である非水電解液を用いることによって、高い電池容量と高いサイクル特性と高い放電レート特性を同時に達成することができたのである。

【0039】なお、前記実施例1～5では、円筒形非水電解液二次電池に適用した例を説明したが、有底矩形状の容器内に正極、負極、セパレータおよび非水電解液が収納された構造の角型非水電解液二次電池にも同様に適

用することができる。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、大容量であり、高いサイクル特性と高い放電レート特性を同時に達成することが可能な非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

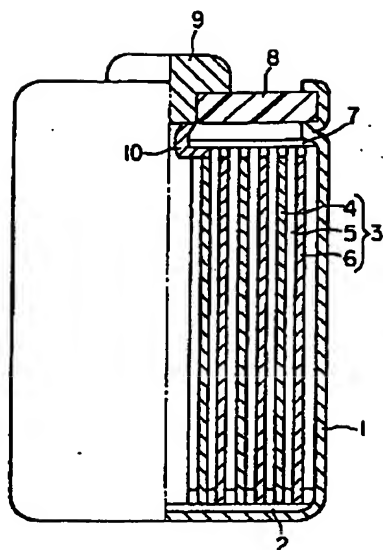
【図1】本発明に係る円筒形非水電解液二次電池の一例を示す部分断面図である。

【図2】本発明の正極負極空隙率範囲を示す線図である。

【符号の説明】

- 1・・・容器、
- 3・・・電極群、
- 4・・・正極、
- 5・・・セパレータ、
- 6・・・負極、
- 8・・・封口板。

【図1】



【図2】

負極シート空隙率 31%以上

| η/x 正極 空隙率 | 2 | | 4.5 | |
|-----------------------|---|---|-----|--|
| | F | | E | |
| 22% | C | B | D | |

負極シート空隙率 31%以下

| η/x 正極 空隙率 | 2 | | 4.5 | |
|-----------------------|---|---|-----|--|
| | F | | E | |
| 22% | C | A | D | |

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB01 BB05 BB14
 BC01 BC04 BD00 BD01 BD02
 BD06
 5H014 AA02 AA06 EE01 EE10 HH00
 HH02 HH06 HH08
 5H029 AJ03 AK03 AL06 AL07 AM02
 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14
 CJ03 DJ04 DJ07 DJ08 DJ13
 HJ02 HJ05 HJ09 HJ10 HJ14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.